

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2002年3月7日 (07.03.2002)

PCT

(10)国際公開番号
WO 02/18494 A1

- (51)国際特許分類:
33/02, 33/14, 33/24, 35/00 C08L 101/00, (72)発明者; および
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 島本敏夫 (SHI-MAMOTO, Toshio) [JP/JP], 杉山 茂 (SUGIYAMA, Shigeru) [JP/JP]; 〒555-0011 大阪府大阪市西淀川区竹島4丁目4番28号 大同化成工業株式会社内 Osaka (JP).
(21)国際出願番号: PCT/JP01/07343
(22)国際出願日: 2001年8月28日 (28.08.2001)
(25)国際出願の言語: 日本語
(26)国際公開の言語: 日本語
(30)優先権データ:
特願2000-259827 2000年8月29日 (29.08.2000) JP
(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 大同化成工業株式会社 (DAIDO CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒555-0011 大阪府大阪市西淀川区竹島4丁目4番28号 Osaka (JP). 日新化成株式会社 (NISHIN KASEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町一丁目7番10号 Osaka (JP).
(74)代理人: 三枝英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka (JP).
(81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
(84)指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,

(締葉有)

(54) Title: RESIN COMPOSITION

(54)発明の名称: 樹脂組成物

(57) Abstract: A resin composition is provided, which is not attacked by solvents used for the dissolution of slightly soluble drugs. This composition is characterized by not being attacked by at least one member selected from the group consisting of polyethylene glycol and derivatives thereof, medium-chain fatty acids and salts thereof, polyoxyethylene sorbitan fatty acid esters polyoxyethylene castor oils, diethylene glycol ether derivatives, and polyhydric alcohols and derivatives thereof, which are soluble or dispersible in water having a pH of 10 or below and liquid at ordinary temperatures.

(57)要約:

pH 10以下の水に溶解または分散し、かつ常温で液体の

- (1)ポリエチレングリコールおよびその誘導体、
- (2)中鎖脂肪酸およびその塩、
- (3)ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、
- (4)ポリオキシエチレンひまし油、
- (5)ジエチレングリコールエーテル誘導体、並びに
- (6)多価アルコールおよびその誘導体

からなる群から選択される少なくとも1種に侵されないことを特徴とする樹脂組成物によって、難溶性薬物溶解用溶剤に侵されない樹脂組成物が提供される。

WO 02/18494 A1



AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明細書

樹脂組成物

技術分野

5 本発明は、樹脂皮膜がpH 1.0以下の水に溶解または分散し、かつ常温で液体の(1)ポリエチレングリコールおよびその誘導体、(2)中鎖脂肪酸およびその塩、(3)ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、(4)ポリオキシエチレンひまし油、(5)ジエチレングリコールエーテル誘導体、並びに(6)多価アルコールおよびその誘導体からなる群から選択される少なくとも1種に侵されない樹脂組成物
10 に関するものである。

背景技術

高分子化合物の各種溶媒に対する溶解性、耐性といった特徴は、各産業分野において様々に利用されている。

15 医薬では、酸性条件で溶解もしくは分散する樹脂皮膜が、胃溶性コーティング剤や胃溶性ハードカプセル基剤に使用されたり、逆に酸性条件では溶解せず、中性付近で溶解もしくは分散する樹脂皮膜が、腸溶性コーティング剤や腸溶性ハードカプセル基剤に使用されたりしている。

しかし、近年開発される医薬品の薬効成分には、水への溶解性の悪いもの（難溶性薬物）が多く、消化管からの吸収性に問題が発生することが多い。そのような難溶性薬物をいかに効率よく吸収させるかという様々な研究が行われてきた結果、常温で液体のポリエチレングリコールおよびその誘導体、中鎖脂肪酸とその塩、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンひまし油、ジエチレングリコールエーテル誘導体、多価アルコールおよびその誘導体等の溶解剤に難溶性薬物を溶解した液体をカプセルに封入、製剤化する手法が有効であることが分かった。

しかしながら、これまでカプセルの基剤として一般に使われてきたゼラチンやセルロース誘導体に上記のような溶解剤を封入すると、ゼラチンでは著しいカプセルの強度の低下が、セルロース誘導体では溶解剤がカプセル剤皮中を透過する

、いわゆる「汗かき」現象を生じてしまうという問題があった。

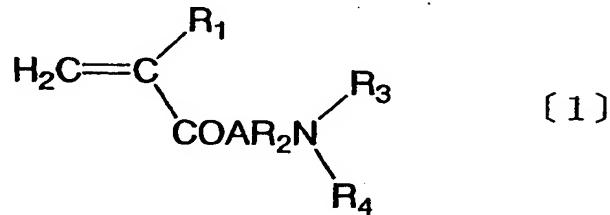
発明の開示

本発明者は、上記従来技術の問題点に鑑み銳意検討を重ねた結果、以下の樹脂
5 組成物が問題点を解決することを見出した。

- 項1. 樹脂皮膜が、pH 1.0 以下の水に溶解または分散し、かつ常温で液体の
(1)ポリエチレングリコールおよびその誘導体、
(2)中鎖脂肪酸およびその塩、
(3)ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、
10 (4)ポリオキシエチレンひまし油、
(5)ジエチレングリコールエーテル誘導体、並びに
(6)多価アルコールおよびその誘導体

からなる群から選択される少なくとも1種に侵されないことを特徴とする樹脂組成物。

- 15 項2. 一般式〔1〕：



20

〔式中、R₁は水素原子またはメチル基を示し、R₂は1～4個の炭素原子を有するアルキレン基を示し、R₃およびR₄は同一または異なって1～4個の炭素原子を有するアルキル基を示し、Aは酸素原子またはNHを示す。〕

で表される重合性ビニル単量体10～50重量%、重合性ビニル基を有する有機
25 酸またはその塩10～50重量%および他の重合性ビニル単量体0～80重量%
を共重合させて得られる樹脂を含む項1に記載の樹脂組成物。

項3. (イ) 脱アセチル化度が60モル%以上のキトサンを酸で溶解して得られる溶解液から、或いは(ロ) 脱アセチル化度が60モル%以上のキトサンを酸性の重合性ビニル単量体の少なくとも1種で溶解した後、重合または共重合させて

得られる重合体または共重合体を含有する溶液から、得られる樹脂を含む項 1 に記載の樹脂組成物。

項 4. ポリビニルアルコールおよび／またはその誘導体の存在下に、重合性ビニル基を有する有機酸またはその塩およびその他の重合性ビニル単量体からなる群
5 から選択される少なくとも 1 種を重合または共重合して得られる樹脂を含む請求項 1 に記載の樹脂組成物。

本明細書において、(メタ) アクリルとは、アクリル、メタクリルを意味する。例えば、(メタ) アクリル酸は、アクリル酸、メタクリル酸を意味する。同様に、(メタ) アクリレートとは、アクリレート、メタクリレートを意味する。例
10 えば、ジメチルアミノエチル(メタ) アクリレートは、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレートを意味する。

本発明の樹脂組成物は、樹脂皮膜が、pH 1.0 以下の水に溶解または分散し、かつ常温で液体の(1)ポリエチレングリコールおよびその誘導体、(2)中鎖脂肪酸およびその塩、(3)ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、(4)ポリオキ
15 シエチレンひまし油、(5)ジエチレングリコールエーテル誘導体、並びに(6)多価アルコールおよびその誘導体からなる群から選択される少なくとも 1 種に侵されないものである。樹脂皮膜の膜厚は、その用途に応じ適宜選択されるが、例えば、0.01~5 mm程度、好ましくは 0.05~1 mm程度の膜をいう。また、ここで、侵されないとは、樹脂皮膜が(1)~(6)の少なくとも 1 種の化合物に溶解
20 せず、膨潤、白化、割れなどの劣化を示さず、(1)~(6)の化合物が樹脂皮膜を透過しないことをいう。

上記ポリエチレングリコールとしては、例えば、平均分子量 2000 以下のポリエチレングリコールなどが挙げられる。ポリエチレングリコール誘導体としては、ポリエチレングリコールトリデシルエーテル、ポリエチレングリコールオレ
25 イルエーテル等のポリエチレングリコールアルキルエーテル類などが挙げられる。

上記中鎖脂肪酸は、例えば、炭素数 6~12 の飽和もしくは不飽和脂肪酸で、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸などが挙げられる。また、塩とは、ナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、アルキルアミ

ン塩などをいう。

上記ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルおよびポリオキシエチレンひまし油としては、医薬品などで通常使用されているものが挙げられる。

上記ジエチレングリコールエーテル誘導体としては、例えばジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等のジエチレングリコールアルキルエーテルなどが挙げられる。

上記多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどが挙げられる。上記多価アルコール誘導体としては、例えば、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等のプロピレングリコールアルキルエーテル類や、1-メチルグリセリンエーテル、1, 3-ジメチルグリセリンエーテル等のグリセリンエーテル類、グリセリンオレイン酸エステル等のグリセリン脂肪酸エステルなどが挙げられる。

一般式〔1〕で表される重合性ビニル単量体は、アクリル酸ないしメタクリル酸の誘導体である。例えば、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ジエチルアミノメチルメタクリレートなどである。好ましくは、ジメチルアミノエチルメタクリレートである。

項2の発明において、一般式〔1〕で表される重合性ビニル単量体の使用量は、当該ビニル単量体、重合性ビニル基を有する有機酸またはその塩およびその他の重合性ビニル単量体の合計量に対して10～50重量%、好ましくは20～40重量%である。使用量が10重量%未満では、樹脂皮膜の酸条件での溶解、分散性に劣ることがある。一方、使用量が50重量%を越えると、共重合体のフィルムは湿度の影響を受け、高湿度下で十分な強度を得ることができなくなることがある。

共重合は、ランダム共重合、ブロック共重合、グラフト共重合を問わない。好ましくは、ランダム共重合である。

重合性ビニル基を有する有機酸またはその塩は、例えば、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、もしくはそれらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、アルキルアミン塩などである。

好みしくは、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸ナトリウムなどである
5。

重合性ビニル基を有する有機酸またはその塩の使用量は、一般式〔1〕で表される重合性ビニル単量体、重合性ビニル基を有する有機酸またはその塩およびその他のビニル単量体の合計量に対して10～50重量%、好みしくは25～40重量%である。使用量が10重量%未満では、樹脂皮膜が溶解剤に対する耐性が10なくなることがある。一方、使用量が50重量%を越えると、共重合体のフィルムは湿度の影響を受け、低湿度下で十分な強度を得ることができなくなることがある。

その他のビニル単量体は、得られる樹脂組成物に適度な硬度および柔軟性を与えるために、必要に応じて使用される。当該単量体は、例えば、メチル(メタ)15アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、アクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、スチレン、酢酸ビニル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールもしくはポリプロピレングリコールと(メタ)20アクリル酸とのエステル、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリンなどである。好みしくは、メチルメタクリレートである。

重合開始剤は、必要に応じて使用され、通常使用されているものを用いることができる。例えば、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ハイドロクロライド、AIBN(アゾイソブチロニトリル)などのアゾ化合物、過硫酸カリウム25、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、t-ブチルハイドロパーオキサイドなどの有機過酸化物、過酸化水素-酒石酸、過酸化水素-酒石酸ナトリウムなどのレドックス開始剤等が使用される。

その他のビニル単量体の使用量は、一般式〔1〕で表される重合性ビニル単量体、重合性ビニル基を有する有機酸またはその塩およびその他のビニル単量体の

合計量に対して0～80重量%である。

項3の発明において、キトサンはカニ、エビ等の甲殻類の外殻に多量に含有されているキチンを濃アルカリ中で処理し、アセチル基を完全にあるいは部分的に脱アセチル化したものであるが、本発明では、脱アセチル化度が60モル%以上5であるものに限定して使用される。脱アセチル化度が60モル%未満の場合には、酸溶液への溶解性が劣るために皮膜の成形性が悪くなることがある。

キトサンを溶解する酸は、特に限定されず、キトサンを溶解する能力を有していればよい。例えば、蟻酸、酢酸、n-酪酸、乳酸、グルコン酸、安息香酸、塩酸、シュウ酸、アジピン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、(メタ)アクリル酸10、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、グリコール酸などである。
好ましくは、乳酸である。

さらに、酸性の重合性ビニル単量体も使用することができる。酸性の重合性ビニル単量体を使用する場合には、酸性の重合性ビニル単量体の少なくとも1種でキトサンを溶解後、重合反応を行うことにより、本発明の樹脂組成物を得ること15ができる。酸性の重合性ビニル単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などが挙げられる。

好ましくは、(メタ)アクリル酸である。

重合開始剤は、必要に応じて使用され、通常使用されているものを用いることができる。例えば、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ハイドロクロライド、AIBN(アゾイソブチロニトリル)などのアゾ化合物、過硫酸カリウム20、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、t-ブチルハイドロパーオキサイドなどの有機過酸化物、過酸化水素-酒石酸、過酸化水素-酒石酸ナトリウムなどのレドックス開始剤等が使用される。

キトサンは例えば以下の条件で溶解される。

25 使用する酸の量は、キトサンの1モル量に対して、0.8～2.0モル%、好ましくは0.9～1.2モル%である。ただし、キトサンはグルコサミンまたはN-アセチル-D-グルコサミン単位を1モルとする。

使用するキトサンの脱アセチル化度は60%以上、好ましくは80%以上である。

例えば、60℃において、脱アセチル化度85%のキトサン50gに対し、乳酸23~33gが使用される。

項4の発明において使用されるポリビニルアルコール（以後PVAと略する）およびその誘導体は、完全ケン化物、中間ケン化物、部分ケン化物の他に、アミン変性PVA、エチレン変性PVA、末端チオール変性PVAなどの各種変性PVAを使用できる。また、PVAの平均重合度は用途に応じた、濃度、粘度で最適なものを選択すればよいのであって、限定されるものでない。

重合性ビニル基を有する有機酸またはその塩は、例えば、（メタ）アクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、もしくはそれらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、アルキルアミン塩などである。好ましくは、（メタ）アクリル酸などである。

重合性ビニル基を有する有機酸またはその塩の使用量は、重合性ビニル基を有する有機酸またはその塩およびその他のビニル単量体の合計量に対して、好ましくは5~50重量%、さらに好ましくは10~40重量%である。重合性ビニル基を有する有機酸またはその塩の使用量が5重量%未満の場合、5重量%以上の場合と比較して、得られる樹脂のフィルムが水に溶解または分散する能力が若干低下する傾向があるが問題はない。また、使用量が50重量%を超える場合、50重量%以下の場合と比較して、得られる樹脂のフィルムが湿度の影響を受け、低湿度下で若干強度が低下する傾向があるが問題はない。

その他の重合性ビニル単量体は、得られる樹脂組成物に適度な硬度および柔軟性を与える。当該単量体は、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、アクリロニトリル、アクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ステレン、酢酸ビニル、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールもしくはポリプロピレングリコールと（メタ）アクリル酸とのエステル、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリンなどである。
好ましくは、メチルメタクリレートである。

他の重合性ビニル単量体の使用量は、重合性ビニル基を有する有機酸また

はその塩およびその他のビニル単量体の合計量に対して、好ましくは50～95重量%である。さらに好ましくは60～90重量%である。

また、ポリビニルアルコールおよび／またはその誘導体と、重合性ビニル基を有する有機酸またはその塩およびその他の重合性ビニル単量体からなる群から選択される少なくとも1種との重量比は、好ましくは、20～95：80～5であり、さらに好ましくは、50～90：50～10である。

PVAおよび／またはその誘導体の重量比が20未満の場合、20以上の場合と比較して、得られる樹脂のフィルムが水に溶解または分散する能力が若干低下する傾向があるが問題はない。また、重量比が95を超える場合、95以下の場合と比較して、得られる樹脂のフィルムが湿度の影響を受け、高湿度下で若干強度が低下する傾向があるが問題はない。

項4の発明において、ポリビニルアルコールおよび／またはその誘導体存在下に、重合性ビニル基を有する有機酸またはその塩とその他の重合性ビニル単量体とを共重合して得られる共重合体を含む樹脂組成物が好ましい。

15 また、項4の発明において、ポリビニルアルコールおよび／またはその誘導体存在下に、重合性ビニル基を有する有機酸またはその塩5～50重量%とその他の重合性ビニル単量体50～95重量%とを共重合して得られる共重合体を含む樹脂組成物（ただし、ポリビニルアルコールおよび／またはその誘導体と重合性ビニル単量体との重量比は20～95：80～5である）がさらに好ましい。

20 重合または共重合の方法は、公知の方法を使用できるが、例えば、水にPVAおよび／またはその誘導体を添加し、加温して溶解し、次いで重合性ビニル基を有する有機酸またはその塩およびその他の重合性ビニル単量体からなる群から選択される少なくとも1種と重合開始剤とを添加し、重合または共重合させて樹脂を得ることができる。

25 重合開始剤は、必要に応じて使用され、通常使用されているものを用いることができる。例えば、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ハイドロクロライド、AIBN(アゾイソブチロニトリル)などのアゾ化合物、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、t-ブチルハイドロパーオキサイドなどの有機過酸化物、過酸化水素-酒石酸、過酸化水素-酒石酸

ナトリウムなどのレドックス開始剤等が使用される。

- 本発明の樹脂組成物は、硬カプセル剤および軟カプセル剤の剤皮の基剤として使用できる。またコーティング錠のコーティング剤として使用できる。また、本発明の樹脂組成物は従来マイクロカプセルとして使用されていたものにも使用できる。
5 例えば、化粧品の有効成分をカプセルに封入し、所望の体表面でカプセルをつぶすことにより、有効成分を供給することが可能である。さらに、本発明の組成物は口臭防止にも使用できる。即ち、本発明の組成物で製造したカプセルに口臭防止用消臭剤を封入し、胃等でカプセルを溶解させることにより口臭を防止することができる。
- 10 また、本発明の樹脂組成物は食品においても使用可能である。例えば、ガム等に入れられるマイクロカプセルとして使用できる。さらには、マウスウォッシュや練り歯磨きに本発明の樹脂組成物をマイクロカプセルとして使用できる。

発明を実施するための最良の形態

- 15 以下、実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものでない。また、%は全て重量%を示す。

実施例 1

- 冷却還流管、滴下ロート、温度計、窒素導入管および攪拌装置を取り付けたセパラブルフラスコにアクリル酸 25 g、ジメチルアミノエチルメタクリレート 20 g、メチルメタクリレート 55 g、ジメチルホルムアミド 400 g、アゾビスイソブチロニトリル 0.2 g からなる混合物を仕込み、窒素を吹き込みながら 80 °C で 4 時間重合を行った。反応後、室温まで冷却した溶液をアセトン中で分離し、分離物を水酸化ナトリウムで中和しながらイオン交換水に溶解し反応物を得た。これを用いて、厚さ約 0.1 mm のフィルムをガラス板上に作製し、以下の評価試験 1 ~ 5 を行った。結果を表 1 に示す。

実施例 2

- 冷却還流管、滴下ロート、温度計、窒素導入管および攪拌装置を取り付けたセパラブルフラスコにフレーク状のキトサン（脱アセチル化度 85%）50 g、イオン交換水 427 g、乳酸 23 g を仕込み攪拌下に 70 °C、1 時間で溶解し反応

物を得た。これを用いて、厚さ約0.1mmのフィルムをガラス板上に作製し、評価試験1～5を行った。結果を表1に示す。

実施例3

冷却還流管、滴下ロート、温度計、窒素導入管および攪拌装置を取り付けたセ

5 パラブルフラスコにフレーク状のキトサン（脱アセチル化度85%）50g、イ
オン交換水431.5g、アクリル酸18.5gを仕込み攪拌下に70℃、1時
間で溶解し、窒素置換後、過硫酸ナトリウム0.37gを添加し4時間で反応を
終了し反応物を得た。これを用いて、厚さ約0.1mmのフィルムをガラス板上
に作製し、評価試験1～5を行った。結果を表1に示す。

10 実施例4

冷却還流管、滴下ロート、温度計、窒素導入管および攪拌装置を取り付けたセ
パラブルフラスコに、M-205（末端にチオール基を有するPVA、重合度5
00、ケン化度88%、クラレ製）5.9g、M-215（末端にチオール基を
有するPVA、重合度1500、ケン化度88%、クラレ製）53.2gとイオ
15 ン交換水236.9gを仕込み95℃で完全溶解させた。次いでアクリル酸5.
6g、メチルメタクリレート13.1gを添加し、窒素置換後80℃まで昇温し
た。ターシャリーブチルハイドロパーオキサイド3gを添加し、4時間で反応を
終了し反応物を得た。これを用いて、厚さ約0.1mmのフィルムをガラス板上
に作製し、評価試験1～5を行った。結果を表1に示す。

20 実施例5

実施例4においてアクリル酸をメタクリル酸に変更した以外は実施例4と同様
にし反応物を得た。これを用いて、厚さ約0.1mmのフィルムをガラス板上に
作製し、評価試験1～5を行った。結果を表1に示す。

実施例6

25 実施例4においてPVAのM-205をEG-05（部分ケン化PVA、重合
度500、ケン化度88%、日本合成製）に、M-215をEG-25（部分ケ
ン化PVA、重合度1700、ケン化度88%、日本合成製）に変更した以外は
実施例4と同様にし反応物を得た。これを用いて、厚さ約0.1mmのフィルム
をガラス板上に作製し、評価試験1～5を行なった。結果を表1に示す。

比較例 1

実施例 1 のアクリル酸量を 10 g に、メチルメタクリレート量を 70 g に変更した以外は実施例 1 と同様にし反応物を得た。これを用いて、厚さ約 0.1 mm のフィルムをガラス板上に作製し、評価試験 1 ~ 5 を行った。結果を表 1 に示す。評価試験 4 および 5 においてフィルムが溶解した。

比較例 2

キトサンの脱アセチル化度を 55 % に変更した以外は実施例 2 と同様に調整したが、完全にはキトサンを溶解することができずフィルムを作製することはでき 10 なかった。

比較例 3

市販のゼラチン（牛、豚または魚由来のゼラチンでブルーム強度が 200 ~ 300 グラム）を脱イオン水で溶解した。これを用いて、厚さ約 0.1 mm のフィルムをガラス板上に作製し、評価試験 1 ~ 5 を行った。結果を表 1 に示す。評価 15 試験 4 においてフィルムが脆化し、評価試験 5 においてポリエチレングリコールがフィルムを透過し、にじみ出た。

比較例 4

ヒドロキシプロピルメチルセルロース（2 % 水溶液の 20 ℃ における粘度が 2.4 ~ 5.4 センチストークス）を脱イオン水で溶解した。これを用いて、厚さ 20 約 0.1 mm のフィルムをガラス板上に作製し、評価試験 1 ~ 5 を行った。結果を表 1 に示す。評価試験 5 においてポリエチレングリコールがフィルムを透過し、にじみ出た。

評価試験 1：皮膜の水溶解試験

20 mm 角の大きさの皮膜を 10 ml の水に浸し、静かに振り混ぜ皮膜が溶解 25 もしくは分散するか確認した。

評価試験 2：皮膜の酸溶解試験

20 mm 角の大きさの皮膜を塩酸と脱イオン水で調製した pH 1.2 の水 10 ml に浸し、静かに振り混ぜ皮膜が溶解もしくは分散するか確認した。

評価試験 3：皮膜の中性領域溶解試験

20 mm角の大きさの皮膜をリン酸二水素カリウムと水酸化ナトリウム、脱イオン水で調製した pH 6.8 の水 10 ml に浸し、静かに振り混ぜ皮膜が溶解もしくは分散するか確認した。

評価試験 4：皮膜の耐ポリエチレングリコール（PEG）試験

5 20 mm角の大きさの皮膜をポリエチレングリコール（分子量 400）10 ml 中に浸し 60℃で一週間放置し、フィルムが劣化するか確認した。

評価試験 5：皮膜透過性試験

フィルムを水平に支持し、フィルム上面に適量の PEG を滴下し、一週間放置して PEG がフィルムを透過するか確認した。

10 表 1

	評価試験 1. (水溶解性)	評価試験 2. (酸性溶解性)	評価試験 3. (中性溶解性)	評価試験 4. (耐 PEG 性)	評価試験 5. (皮膜透過性)
実施例 1	○	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○	○
15 実施例 3	○	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○	○
実施例 5	○	○	○	○	○
実施例 6	○	○	○	○	○
比較例 1	×	○	×	×	×
20 比較例 2	—	—	—	—	—
比較例 3	○	○	○	×	×
比較例 4	○	○	○	○	×

水、酸性、中性溶解試験：○ 完全に溶解または崩壊

× 溶解または崩壊せず

耐 PEG 試験：○ 変化なし

× 溶解、脆化など劣化あり

皮膜透過性試験：○ フィルム透過せず

× フィルム透過あり（比較例 1 では皮膜が溶解した）

13

産業上の利用の可能性

本発明により、pH 1.0以下の水に溶解または分散し、かつ常温で液体の溶解剤に侵されない樹脂組成物を提供することができる。

5

10

15

20

25

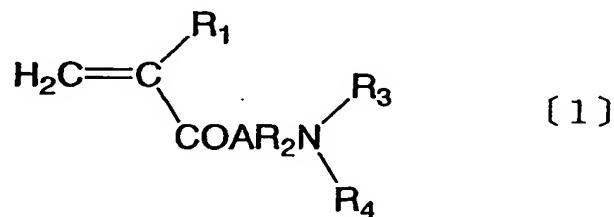
請求の範囲

1. 樹脂皮膜が、pH 1.0以下の水に溶解または分散し、かつ常温で液体の
 (1)ポリエチレングリコールおよびその誘導体、
 (2)中鎖脂肪酸およびその塩、
 5 (3)ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、
 (4)ポリオキシエチレンひまし油、
 (5)ジエチレングリコールエーテル誘導体、並びに
 (6)多価アルコールおよびその誘導体

からなる群から選択される少なくとも1種に侵されないことを特徴とする樹脂組

10 成物。

2. 一般式 [1] :



15

(式中、R₁は水素原子またはメチル基を示し、R₂は1～4個の炭素原子を有するアルキレン基を示し、R₃およびR₄は同一または異なって1～4個の炭素原子を有するアルキル基を示し、Aは酸素原子またはNHを示す。)

20 表される重合性ビニル単量体10～50重量%、重合性ビニル基を有する有機酸またはその塩10～50重量%および他の重合性ビニル単量体0～80重量%を共重合させて得られる樹脂を含む請求項1に記載の樹脂組成物。

3. (イ) 脱アセチル化度が60モル%以上のキトサンを酸で溶解して得られる溶解液から、或いは(ロ)脱アセチル化度が60モル%以上のキトサンを酸性の重合性ビニル単量体の少なくとも1種で溶解した後、重合または共重合させて得られる重合体または共重合体を含有する溶液から、得られる樹脂を含む請求項1に記載の樹脂組成物。

4. ポリビニルアルコールおよび/またはその誘導体の存在下に、重合性ビニル基を有する有機酸またはその塩およびその他の重合性ビニル単量体からなる群

15

から選択される少なくとも 1 種を重合または共重合して得られる樹脂を含む請求項 1 に記載の樹脂組成物。

5

10

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07343

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' C08L101/00, C08L33/02, C08L33/14, C08L33/24,
C08L35/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C08L1/00-101/16, C08F20/00-20/70,
C08F120/00-120/70, C08F220/00-220/70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 974365 A1 (PERMATEC TECHNOLOGIE AG), 26 January, 2000 (26.01.00), Claims; example & JP 2000-44490 A, Claims; example	1, 2, 4
X	JP 8-73527 A (Nitto Chem. Ind. Co., Ltd.), 19 March, 1996 (19.03.96), Claims; example (Family: none)	1, 2
X	JP 6-116339 A (Hoechst Aktiengesellschaft), 26 April, 1994 (26.04.94), Claims; example & EP 468309 A & US 5219664 A	1, 2
X	JP 53-132091 A (L'Oréal), 17 November, 1978 (17.11.78), Claims; example & US 4237253 A & US 4324780 A	1, 2
X	JP 3-134038 A (Negami Kogyo K.K.), 07 June, 1991 (07.06.91), Claims; example (Family: none)	1, 3

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 November, 2001 (15.11.01)

Date of mailing of the international search report
27 November, 2001 (27.11.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07343

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-237106 A (Omikenshi Co., Ltd.), 08 September, 1998 (08.09.98), Claims; example (Family: none)	1, 3
X	JP 6-298866 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 25 October, 1994 (25.10.94), Claims; example (Family: none)	1, 3
X	JP 6-25433 A (Aisero Kagaku K.K.), 01 February, 1994 (01.02.94), Claims; example (Family: none)	1, 3
X	JP 6-157677 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 07 June, 1994 (07.06.94), Claims; example (Family: none)	1, 4
X	JP 4-132705 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 07 May, 1992 (07.05.92), Claims; example (Family: none)	1, 4

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/07343

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C08L101/00, C08L33/02, C08L33/14, C08L33/24,
C08L35/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C08L1/00-101/16, C08F20/00-20/70,
C08F120/00-120/70, C08F220/00-220/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 974365 A1 (PERMATEC TECHNOLOGY AG) 26. 1月. 2000 (26. 01. 00), 特許請求の範囲、実施例 & JP 2000-44490 A, 特許請求の範囲、実施例	1, 2, 4
X	JP 8-73527 A (日東化学工業株式会社) 19. 3月. 1996 (19. 03. 96), 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 2

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 15. 11. 01	国際調査報告の発送日 27. 11. 01
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 藤本 保 電話番号 03-3581-1101 内線 3495 4 J 9552

C(続き) 関連すると認められる文献	引用文獻名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 6-116339 A (ヘキスト・アクチングゼルシャフト) 26. 4月. 1994 (26. 04. 94), 特許請求の範囲、実施例 & EP 468309 A & US 5219664 A	1, 2
X	JP 53-132091 A (ロリアル) 17. 11月. 1978 (17. 11. 78), 特許請求の範囲、実施例 & US 4237253 A & US 4324780 A	1, 2
X	JP 3-134038 A (根上工業株式会社) 7. 6月. 1991 (07. 06. 91), 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 3
X	JP 10-237106 A (オーミケンシ株式会社) 8. 9月. 1998 (08. 09. 98), 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 3
X	JP 6-298866 A (株式会社日本触媒) 25. 10月. 1994 (25. 10. 94), 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 3
X	JP 6-25433 A (アイセロ化学株式会社) 1. 2月. 1994 (01. 02. 94), 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 3
X	JP 6-157677 A (三菱レイヨン株式会社) 7. 6月. 1994 (07. 06. 94), 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 4
X	JP 4-132705 A (三菱製紙株式会社) 7. 5月. 1992 (07. 05. 92), 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 4